

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3237001 A1**

⑥1 Int. Cl. 3:  
**C11D 11/02**  
C 11 D 1/12

②1 Aktenzeichen: P 32 37 001.6  
②2 Anmeldetag: 6. 10. 82  
④3 Offenlegungstag: 12. 4. 84

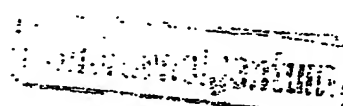
DE 3237001 A1

⑦1 Anmelder:  
Lion Corp., Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Henkel, G., Dr.phil., 8000 München; Pfenning, J.,  
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzel,  
W., Dipl.-Ing., 8000 München; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys.; Butenschön, A., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anw., 1000 Berlin

⑦2 Erfinder:  
Nakamura, Masayoshi; Yazaki, Mitsuyoshi, Chiba,  
JP; Magari, Teruo, Funabashi, Chiba, JP

⑥6 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:  
NICHTS-ERMITTELT



⑥4 Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters

Ein körniges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und guten Pulvereigenschaften erhält man durch

1. getrennte Zubereitung einer Aufschlämmung (A) mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und ohne merklichen Gehalt an einer stark alkalischen Komponente und einer Aufschlämmung (B) mit einer stark alkalischen Komponente und
2. gleichzeitiges Sprühtrocknen der beiden Aufschlämmungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht eine wirksame Unterdrückung der unerwünschten Hydrolyse des Salzes eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters während der Herstellung des körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels. Bei einem nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel kommt es nicht zu einem Verbacken im Laufe der Zeit.

DE 3237001 A1

1

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters durch Sprühtrocknen, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

1. getrennt eine Aufschlämmung (A) mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und ohne nennenswerte Menge einer stark alkalischen Komponente und eine Aufschlämmung (B) mit einer stark alkalischen Komponente zubereitet und

20

2. gleichzeitig beide Aufschlämmungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum sprühtrocknet.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aufschlämmung (A) verwendet, deren Gehalt an stark alkalischer Komponente höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt.

30

35

Henkel, Pfénning, Feiler, Hânzel & Meinig

2

3237001

Patentanwâlter

European Patent Attorneys  
Zugelassene Vertreter vor dem  
Europaischen Patentamt

Dr phil G Henkel, Munchen  
Dipl.-Ing. J Pfénning, Berlin  
Dr rer nat L Feiler, Munchen  
Dipl.-Ing W. Hânzel, Munchen  
Dipl.-Phys K. H. Meinig, Berlin  
Dr Ing A Butenschön, Berlin

Möhlstraße 37  
D-8000 Munchen 80

Tel. 089/98 2085-87  
Telex 0529802 hnkl d  
Telegramme ellipsoid

LN-3691-DE

LION CORPORATION,  
Tokyo, Japan

---

Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder  
Reinigungsmittels mit einem Salz eines  
 $\alpha$ -Sulfofettsäureesters

---

1

5

Verfahren zur Herstellung eines Wasch-  
oder Reinigungsmittels mit einem Salz  
eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters

10

15

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen oder pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und guten Pulvereigenschaften, bei welchem sich eine unerwünschte Hydrolyse des Salzes des  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters während der Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels unterdrücken läßt.

25

30

Es sind bereits oberflächenaktive Mittel bzw. Tenside hervorragender Reinigungskraft selbst in Waschwasser relativ hoher Härte bekannt. Von diesen oberflächenaktiven Mitteln haben insbesondere die Salze von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern Beachtung gefunden, da diese eine hervorragende Reinigungskraft und Schmutzdispergierfähigkeit besitzen. Dies ist darauf zurückzuführen, da die Salze von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern nur eine geringe Neigung zur Bildung unlöslicher Komplexverbindungen als Ergebnis einer Umsetzung mit beispielsweise in Wasser enthaltenem Calcium zeigen.

35

1 Es wurden auch bereits die verschiedensten Versuche un-  
ternommen, in körnigen Wasch- oder Reinigungsmitteln  
anstelle sämtlicher oder eines Hauptteils der üblichen  
Phosphatbuilder als Builder Carbonate, Silikate und  
5 Aluminosilikate, d.h. Zeolite, einzusetzen, da bekannt-  
lich die Phosphatbuilder Fluß-, See- und Teichwasser  
eutrophieren. Auch diese Versuche führten dazu, daß  
der Einsatz von Salzen von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern immer  
interessanter wird.

10

Nachteilig an den Salzen von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern  
ist jedoch, daß sie relativ leicht zu Salzen von  
 $\alpha$ -Sulfofettsäuren schlechter Oberflächenaktivität  
hydrolysiert werden und - bei Verwendung in körnigen  
15 Wasch- oder Reinigungsmitteln - zum Verbacken neigen.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurden bereits  
die verschiedensten Versuche unternommen. So ist es  
beispielsweise aus der JP-OS 28507/1977 bekannt, eine  
20 Hydrolyse der Salze von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern und  
das Verbacken von solche Salze enthaltenden körnigen  
Wasch- oder Reinigungsmitteln dadurch zu verhindern,  
daß man spezielle alkalische Builder mitverwendet. Aus  
der JP-OS 28163/1978 ist es bekannt, zur Verhinderung  
25 der Hydrolyse von Salzen von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern  
Kombinationen aus gehinderten Phenolverbindungen und  
Hydroxypolycarbonsäureestersalzen zu verwenden.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, unter Ver-  
30 meidung der geschilderten Schwierigkeiten ein Verfahren  
zur Herstellung körniger oder pulverförmiger Wasch- oder  
Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Salzen von  $\alpha$ -Sulfo-  
fettsäureestern zu entwickeln, bei dem sich einerseits  
35 die Hydrolyse der Salze der  $\alpha$ -Sulfofettsäureester wäh-  
rend der Herstellung des körnigen Wasch- oder Reini-

1      gungsmittels wirksam unterdrücken läßt und andererseits körnige Wasch- oder Reinigungsmittel ohne Neigung zum Verbacken selbst bei längerdauernder Lagerung erhalten werden.

5      Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe auch ohne Mitverwendung zusätzlicher Komponenten durch Modifizieren der Sprühtrocknung lösen läßt.

10      Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels mit mindestens einem Salz mindestens eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters durch Sprühtrocknen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 15      1. getrennt eine Aufschlammung (A) mit einem Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und ohne nennenswerte Menge einer stark alkalischen Komponente und eine Aufschlammung (B) mit einer stark alkalischen Komponente zubereitet und
- 20      2. gleichzeitig beide Aufschlammungen (A) und (B) im selben Trocknungsraum sprühtrocknet.

25      Im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung erfahren die Salze der  $\alpha$ -Sulfofettsäureester keine nennenswerte Hydrolyse, da sie nicht in Gegenwart einer großen Menge Wasser mit stark alkalischen Komponenten in Berührung gelangen. Der Grund dafür, warum erfindungsgemäß hergestellte körnige oder pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel nicht zum Verbacken neigen, ist noch nicht

30      vollständig geklärt. Vermutlich rührt dies daher, daß die klebrigen, trockenen Pulverteilchen der Aufschlammung (A) miteinander nicht in direkten Kontakt

35      gelangen, da die versprühten Pulverteilchen der Auf-

5

10



15

R<sub>1</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) und  
M ein Kation,  
verwendet werden.

20

25

35

1 oder darüber verleiht. Typische Beispiele für stark  
alkalische Komponenten sind Natriumcarbonat und Natrium-  
silikat.

5 Unter dem Ausdruck "keine merkliche Menge an einer  
stark alkalischen Verbindung" ist zu verstehen, daß  
der Gehalt der Aufschlammung (A) an der stark alkali-  
schen Komponente nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf  
das Gewicht des trockenen Wasch- oder Reinigungsmittels,  
10 beträgt.

Die Aufschlammung (A) kann neben mindestens einem Salz  
mindestens eines  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters anionische  
oberflächenaktive Mittel, einschließlich Seife, oder  
15 ampholytische oberflächenaktive Mittel und gegebenen-  
falls nicht stark alkalische Komponenten, z.B.  
Natriumcitrat oder Natriumsulfat, enthalten. Der Fest-  
stoffgehalt der Aufschlammung (A) ist nicht kritisch,  
solange dieser nur die Zubereitung der Aufschlammung,  
20 den Transport der Aufschlammung durch Rohrleitungen  
und den Sprühvorgang nicht beeinträchtigt. Im allge-  
meinen beträgt der Feststoffgehalt der Aufschlammung  
(A) etwa 50 bis 70 Gew.-%.

25 Die Aufschlammung (B) enthält eine stark alkalische  
Komponente, d.h. eine solche, deren 1-gew.%ige wäßrige  
Lösung einen pH-Wert von nicht weniger als 10,6 auf-  
weist. Typische in der Aufschlammung (B) verwendbare,  
stark alkalische Komponenten sind Natriumcarbonat und/  
30 oder Natriumsilikat.

Wie bereits erwähnt, kann in der Aufschlammung (A)  
eine untergeordnete Menge an der stark alkalischen  
Komponente enthalten sein. Zweckmäßigerweise sollte  
35 jedoch die Gesamtmenge des körnigen Wasch- oder Reini-

- 1 gungsmittels an stark alkalischer Komponente in der  
Aufschlammung (B) enthalten sein. Der Zusatz von Salzen  
von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern zur Aufschlammung (B)  
empfiehlt sich nicht, da diese die stark alkalische  
5 Komponente enthält. Gegebenenfalls können der Auf-  
schlammung (B) jedoch andere anionische oberflächen-  
aktive Mittel, einschließlich von Seifen, als Salze  
von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern und/oder ampholytische  
oberflächenaktive Mittel einverleibt werden.
- 10 Wie auch im Falle der Aufschlammung (A) ist der Fest-  
stoffgehalt der Aufschlammung (B) nicht kritisch, solange  
er die Zubereitung der Aufschlammung, deren Transport  
durch Rohrleitungen und den Sprühvorgang nicht beein-  
15 trächtigt. Zweckmäßigerweise beträgt der Feststoffge-  
halt der Aufschlammung (B) etwa 50 bis 75 Gew.-%.
- Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der körnigen  
Wasch- oder Reinigungsmittel können übliche bekannte  
20 Zusätze, z.B. Chelatbildner, optische Aufheller, Pig-  
mente o.dgl. in den Aufschlämmungen (A) und/oder (B)  
mitverwendet werden.
- Erfindungsgemäß werden beide Aufschlämmungen (A) und (B)  
25 gleichzeitig in denselben Sprühraum versprüht. In die-  
sem gelangen sie in der Regel im Gegenstrom mit Heiß-  
luft in Berührung. Die Sprühtrocknung kann in üblicher  
bekannter Weise durchgeführt werden. Wenn die Auf-  
schlämmungen (A) und (B) getrennt sprühgetrocknet wer-  
30 den und die getrennt getrockneten Pulverteilchen der  
Aufschlämmungen (A) und (B) anschließend miteinander  
gemischt werden, läßt sich zwar die Hydrolyse der Salze  
der  $\alpha$ -Sulfofettsäureester bis zu einem gewissen Grad  
unterdrücken, man erhält jedoch kein körniges Wasch- oder  
35 Reinigungsmittel ohne Neigung zum Zusammenbacken im Lau-

1 fe der Zeit. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die  
getrockneten Pulverteilchen der Aufschlammung (A) nicht  
ausreichend mit den getrockneten Pulverteilchen der  
Aufschlammung (B) beschichtet sind.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher  
veranschaulichen. Die in den Beispielen angegebenen  
Werte für den prozentualen Gehalt an Disalz und die  
10 prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reini-  
gungsmittel werden nach folgenden Testverfahren erhal-  
ten:

#### 1. Prozentualer Gehalt an Disalz

Eine gegebene Menge einer Probe wird mit einer 90%igen  
15 wäßrigen Ethanollösung extrahiert. Beim Extrahieren  
löst sich das Salz des  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters im  
Extrakt, das Disalz der  $\alpha$ -Sulfofettsäure fällt dagegen  
aus. Die Mengen an Salz des  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters und  
an Disalz der  $\alpha$ -Sulfofettsäure ergeben sich durch  
20 Methylenblau-Rücktitration.

Der prozentuale Gehalt an Disalz läßt sich aus folgen-  
der Gleichung errechnen:

$$25 \quad \begin{array}{l} \text{Prozentualer Gehalt an} \\ \text{Disalz} \end{array} = \frac{Y}{X + Y} \times 100$$

In der Gleichung bedeuten:

30 X den Gehalt der Probe an Salz eines  $\alpha$ -Sulfofettsäure-  
esters und

Y den Gehalt der Probe an Disalz der  $\alpha$ -Sulfofettsäure.

Der prozentuale Gehalt an Disalz entspricht dem Grad  
35 der Hydrolyseanfälligkeit des Salzes des  $\alpha$ -Sulfofett-

1 säureesters. Der prozentuale Gehalt an Disalz steigt mit steigender Hydrolyseanfälligkeit des Salzes des  $\alpha$ -Sulfofettsäureesters.

5 2. Prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reinigungsmittel.

Eine Probe des Wasch- oder Reinigungsmittels wird in einen Waschmittelkarton einer Größe von 30 cm x 22,5 cm x 6,5 cm gefüllt. Der gefüllte Karton wird dann 10 40 d lang in einer Feuchtkammer stehengelassen. In der Feuchtkammer wird folgender Behandlungszyklus ablaufen gelassen:

Temperatur	35°C	Temperatur	25°C
relative Feuchtigkeit	85 % $\rightleftharpoons$	relative Feuchtigkeit	60 %
Dauer	16 h	Dauer	8 h.

Nach 40 Tagen wird der Karton geöffnet und die Probe des körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels sorgfältig auf ein Sieb einer Maschenweite von 4,7 mm geschüttet. Da- 20 nach wird das Sieb schwach geschüttelt. Die auf dem Sieb verbliebenen Pulverteilchen werden gewogen. Schließlich wird das prozentuale Gewicht der auf dem Sieb verbliebenen Pulverteilchen, bezogen auf das Ge- 25 samtgewicht der in dem Waschmittelkarton verpackten Pulverteilchen, errechnet.

### B e i s p i e l e

30 Es werden folgende drei Arten von Wasch- oder Reinigungsmittelaufschlammungen zubereitet:

1. Aufschlammung (A) eines Feststoffgehalts von 62 % 35 und eines Wassergehalts von 38 %.

- 1 prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reinigungsmittel ermittelt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse finden sich ebenfalls in der folgenden Tabelle.
- 5 Der Wassergehalt des jeweiligen körnigen Wasch- oder Reinigungsmittels beträgt 3 - 5 %.

10

15

20

25

30

35

TABELLE

Versuch Nr.	Sprühverfahren	verwendete Aufschlammung	Sprühstellung* (m)	Sprühmenge (kg/h)	prozentualer Gehalt an Disalzs	prozentuale Menge an verbackenem Wasch- oder Reinigungs- mittel
1	Die Aufschlammungen (A) und (B) werden getrennt sprühgetrocknet, worauf die getrockneten Pulverteilchen miteinander gemischt werden	A	8	250	1	80
		B	6	450		
2	Die Aufschlammungen (A) und (B) werden gleichzeitig sprühgetrocknet	A	8	250	2	14
		B	6	450		
3	"	A	6	250	2	20
		B	8	450		
4	"	A	8	250	1	16
		B	3	450		
5	"	A	8	350	2	4
		B	3	630		
6	Es wird lediglich die Aufschlammung (C) sprühgetrocknet	C	8	500	30	60

\*Abstand vom unteren Ende des Heißlufteinlasses im Sprühtrockner